

51

Int. Cl. 2:

A 01 N 11/06

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 04 695 A 1

11

# Offenlegungsschrift

26 04 695

21

Aktenzeichen:

P 26 04 695.7

22

Anmeldetag:

6. 2. 76

43

Offenlegungstag:

24. 3. 77

31

Unionspriorität:

32 33 31

15. 9. 75 Italien 51343 A-75

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Schwefelpasten oder Pasten aus Kupferoxichlorid und Schwefel sowie danach hergestellte Erzeugnisse, insbesondere gegen Kryptogame wirksame Schädlingsbekämpfungsmittel

71

Anmelder:

Pasq. Mormino & Figlio, Termini Imerese, Palermo (Italien)

74

Vertreter:

Mussnug, B., Dr.rer.nat.; Westphal, K., Dipl.-Ing.;  
Buchner, O., Dr.rer. nat.; Pat.-Anwälte, 7730 Villingen u. 8000 München

72

Erfinder:

Tantillo, Antonio, Termini, Inrese, Palermo (Italien)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren für die Herstellung von Pasten auf Schwefelbasis, die in wässriger Lösung als Erzeugnisse für verschiedene Zwecke, insbesondere als gegen Kryptogame wirksame Schädlingsbekämpfungsmittel, verwendbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß arsen- und selenfreie aufgelockerte Schwefelblüte (zolto ventilato) Kalziumligninsulfit oder Kalziumligninsulfonat und mindestens ein Desinfektionsmittel aus der Gruppe, welcher auch Formaldehyd, Natriumtrichlorphenolat und die Hydroxibenzoesäureester angehören, Wasser und ein pulverförmiges Schutzkolloid solange zusammen gemahlen werden, bis eine homogene Paste mit einer Viskosität von 6 - 10 Poise und einer so hochgradigen Feinheit entsteht, daß bei Durchtritt durch ein Sieb mit 400 Maschen je cm<sup>2</sup> keinerlei Rückstand bleibt, wobei der Anteil des Schwefels etwa 50 Gewichtsteile ausmacht, der des Kalziumligninsulfits etwa 3 Teile, der des Desinfektionsmittels etwa 0,3 Teile, der der Carboximethylcellulose zwischen 1,5 und 1,8 und der des Wassers die restlichen Gewichtsteile bis 100.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefel teilweise durch 58 %iges Kupferoxichlorid ersetzbar ist, wobei insbesondere ein Gemisch von etwa 15 Teilen Schwefel und 35 Teilen Kupferoxichlorid zur Anwendung kommt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mahlen in einer Kugelmühle erfolgt und alle Bestandteile zuvor etwa 24 Stunden lang gemahlen werden, ausgenommen das Schutzkolloid, das nach diesem Zeitraum hinzugegeben wird, worauf ein weiteres, mindestens 48 stündiges Mahlen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle Bestandteile des Gemischs zuvor in einem Behälter durch ständiges Rühren dispergiert und anschließend in eine Mikrokugelmühle eingebracht werden, wobei der Mahlzyklus mehrere Male und solange wiederholt wird, bis die gewünschte Feinheit erzielt ist, wobei das Gemisch etwa 0,3 % weniger Schutzkolloid enthalten darf, die durch eine größere Menge von Kalziumligninsulfonat ersetzt werden.
5. Erzeugnis für verschiedene Verwendungszwecke, insbesondere als gegen Kryptogame wirksames Schädlingsbekämpfungsmittel, in Form einer wasserlöslichen Paste, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Gemisch handelt, das 50 Gewichtsteile Schwefel, 3 Teile Kalziumligninsulfit oder Kalziumligninsulfonat, 0,30 Teile Formaldehyd, von 1,5 bis 1,8 Teile eines Schutzkolloids, insbesondere Carboximethylcellulose, und für die restlichen Teile Wasser enthält.
6. Erzeugnis für verschiedene Verwendungszwecke, insbesondere als wasserlösliches, pastenförmiges gegen Kryptogame wirksames Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet; daß die Zusammensetzung aus 50 Gewichtsteilen Schwefel und 58 %igem Kupferoxichlorid, 3 Teilen Kalziumligninsulfit oder Kalziumligninsulfonat, 0,30 Teilen Formaldehyd, 1,5 bis 1,8 Teilen Carboximethylcellulose und als Rest Wasser besteht.

PATENTANWALTE

Dipl. Ing. Klaus Westphal

Dr. rer. nat. Otto Buchner

7730 VILLINGEN-SCHWENNINGEN  
Stadtbezirk Villingen  
Kneipp-Straße 14  
Telefon 07721 - 56343  
Telegr.: Westbuch Villingen

2604695

8000 MÜNCHEN 60 (Pasing)  
Floßmannstraße 30 a  
Telefon 089 - 832446  
Telegr.: Westbuch München

Unser Zeichen: 817.21

• 3 •

Pasq. Mormino & Figlio,  
TERMINI IMERESE (Palermo), Italien

Verfahren zur Herstellung von Schwefelpasten oder  
Pasten aus Kupferoxichlorid und Schwefel sowie da-  
nach hergestellte Erzeugnisse, insbesondere gegen  
Kryptogame wirksame Schädlingsbekämpfungsmittel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Pasten auf Schwefelbasis oder auf der Basis von Kupferoxichlorid und Schwefel, die als Erzeugnisse für verschiedene Verwendungszwecke in gegen Kryptogame wirksamen Schädlingsbekämpfungsmitteln (Antikryptogame) verwendbar sind.

Das Verfahren sieht vor, daß der Schwefel oder der Schwefel und das Kupferoxichlorid in wässrigem Milieu in einer Kugelmühle oder einer Mikrokugelmühle unter Zugabe von

- 2 -

709812/1061

Kalziumligninsulfit und einem Desinfektionsmittel sowie von Carboximethylcellulose gemahlen wird.

Die erhaltenen Erzeugnisse, die Schwefel oder Kupferoxichlorid und Schwefel, Kalziumligninsulfit oder Kalziumligninsulfonat, wenigstens ein Desinfektionsmittel und Carboximethylcellulose in fein gemahlenen Zustand und einen Anteil von Wasser enthalten, haben die Konsistenz einer für Anwendung in Wasser löslichen und lange haltbaren Paste.

Bis heute wurde der Schwefel insbesondere bei der Anwendung in den gegen Kryptogame wirksamen Schädlingsbekämpfungsmitteln in kolloidalen Suspensionen unter Zugabe von Befeuchtungsmitteln zur leichteren Bildung dieser Suspensionen verwendet, oder er wurde in Pulverform versprüht, eventuell unter Zugabe von ebenfalls pulverförmigen Bestandteilen.

Die Erfindung sieht stattdessen die Herstellung von Pasten langer Haltbarkeit vor, die einen etwa 50 %igen Gehalt an wirksamer Substanz aufweisen. Sie hinterlassen auch nach einjähriger Lagerung keinen harten Rückstand auf dem Behälterboden und sind leicht wasserlöslich. Für landwirtschaftliche Zwecke werden sie in Dosen von 0,1 - 0,3 % verwendet und weisen eine mehr als 60 %ige Schwebekraft oder Suspensibilität (Normverfahren) und eine außerordentlich gute Haftung an den Pflanzen auf, wenn sie auf die Blätter und Zweige der Obstbäume oder der Weinstöcke aufgesprüht werden.

Die Erfindung sieht im wesentlichen die Verwendung von aufgelockerter Schwefelblüte (zolfo ventilato) einer Feinheit von 85 - 90 Chancel und einer 99,5 %igen Reinheit vor, die arsen- und selenfrei ist. Der Schwefel kann teilweise durch 57 - 58 %iges technisches Kupferoxichlorid ersetzt werden. Das Gemisch enthält außerdem Kalziumligninsulfit und Carboximethylcellulose, die beigegeben wird um:

1 - die Viskosität der Flüssigkeit zu erhöhen und folglich aufgrund des Stokes'schen Gesetzes die Sedimentationsgeschwindigkeit der Schwefelteilchen zu verringern;

2 - eine schützende Schale um die Schwefel- und eventuellen Kupferoxichloridteilchen zu bilden und dadurch die Wahrscheinlichkeit des direkten Aufeinanderstoßens und damit ihrer Agglomeration zu verringern;

3 - ein kolloidales Netz unter der Einwirkung elektrischer Kräfte zu bilden, das der Sedimentation entgegenwirkt, wobei dieses Netz durch eine mechanische Einwirkung, nämlich Schütteln und Rühren, zerstört werden kann.

Außerdem wird dem Gemisch wenigstens ein Desinfektionsmittel beigegeben wie etwa Formaldehyd, Natriumtrichlorphenolat, Hydroxibenzoesäureester oder ein sonstiges gleichwertiges Erzeugnis, das geeignet ist, Gärungs- oder Fäulniserscheinungen bei Anwesenheit von Bakterien oder Schimmelpilzen im Wasser zu verhindern; es kommt demzufolge zur Bildung und Entwicklung von  $H_2S$ , was eine Verformung der Behälter, die Schwärzung des Erzeugnisses und das Entstehen eines üblen Geruches bewirken kann.

Es werden im folgenden einige qualitative und quantitative Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens gegeben. Die Teile sind als Gewichtsteile angegeben.

#### BEISPIEL I

In einer Kugelmühle werden 50 Teile aufgelockerte Schwefelblüte, 3 Teile Kalziumligninsulfit, 44,9 Teile Wasser, 0,30 Teile Formaldehyd etwa 24 Stunden lang zusammen gemahlen.

Danach werden 1,8 Teile Carboximethylcellulose beigegeben und das Mahlen weitere 48 Stunden fortgesetzt. Das auf diese Weise erhaltene pastenartige Erzeugnis kann durch eine Kreispumpe für pastose Erzeugnisse in Kunststoffbehälter umgefüllt werden. Nach dem Schütteln des Behälters hat das Erzeugnis die Konsistenz einer Paste mit einer Viskosität von etwa 10 Poise und einem sehr hohen Feinheitsgrad, so daß beim Durchtritt durch ein Sieb mit 400 Maschen je  $\text{cm}^2$  keinerlei Rückstand bleibt.

#### BEISPIEL II

In einer Kugelmühle werden zusammen etwa 24 Stunden lang 15 Teile aufgelockerte Schwefelblüte, 35 Teile 58 %iges Kupferoxichlorid, 0,3 Teile Formaldehyd, 3 Teile Kalziumligninsulfonat und 45,2 Teile Wasser gemahlen.

Danach werden 1,5 Teile Carboximethylcellulose beigegeben und das Mahlen weitere 48 Stunden fortgesetzt. Die Viskosität der so erhaltenen Paste beträgt etwa 6 Poise und die Feinheit ist so hochgradig, daß bei Durchtritt durch ein Sieb mit 400 Maschen je  $\text{cm}^2$  keinerlei Rückstand bleibt.

Wenn anstelle einer Kugelmühle eine Mikrokugelmühle verwendet wird, ist es empfehlenswert, zunächst alle Bestandteile in einem mit einem Turbinenrührwerk versehenen Behälter zu dispergieren, und zwar einschließlich der Carboximethylcellulose, um zu verhindern, daß sich in diesem Behälter der Schwefel absondert, auf dem Boden absetzt und folglich nicht gemahlen wird.

Die Dispersion wird mit Hilfe einer mit 2 bis 3 at Druck arbeitenden Luftpumpe in die Mahlkammer einer Mikrokugelmühle eingeleitet. Zur Erzielung einer guten Homogenisierung

- 7 -  
2604695

und einer hochgradigen Feinheit ist es erforderlich, daß die Paste die vorgenannte Mühle mehrere Male durchläuft.

Die Zusammensetzung des Gemischs ist die gleiche wie die bei Verwendung der Kugelmühle angewandte, mit dem einzigen Unterschied, daß zur Erzielung der gleichen Viskosität etwas geringere Mengen von Carboximethylcellulose oder einem anderen Schutzkolloid benötigt werden, das folglich um etwa 0,3 % verringert werden kann, wobei in der Gemischzusammensetzung die erwähnte Mindermenge durch eine größere Menge Kalziumligninsulfonat ersetzt wird.

~~709812/1061~~  
709812/1061